

食品流通与包装

基于 GC-MS/MS 法测定食品包装纸中 24 种有害物质

张霞¹, 崔卓¹, 谢丽华¹, 王文婷¹, 臧志鹏¹, 王洪波², 翟玉俊¹

(1.甘肃烟草工业有限责任公司技术中心, 兰州 730050;

2.中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州 450001)

摘要: **目的** 利用气相色谱串联质谱联用仪(GC-MS/MS)建立食品包装纸中24种有害物质(17种邻苯二甲酸酯(PAEs)和7种多氯联苯(PCBs))同时测定的方法。**方法** 样品处理后准确加入30 mL异丙醇和内标溶液,超声萃取40 min,使用气相色谱串联质谱仪进行检测,并采用内标法定量。**结果** 在0.02~1.0 μg/mL范围内,24种化合物的拟合曲线线性良好,相关系数 R^2 在0.9945~1.0000之间,方法检出限和定量限分别为0.0005~0.0028 mg/L和0.0016~0.0089 mg/L,6种不同品牌的食品包装纸种的最高残留量为26.53 mg/kg。对24种化合物进行低、中、高3个水平浓度的加标回收试验,发现平均回收率在85.6%~109.7%之间,日内和日间的相对标准偏差分别小于6%($n=5$)和9%($n=3$),回收率、重复性及精密度良好。**结论** 该方法简便、快速、结果准确可靠,适用于同时测定食品包装纸中24种有害物质,是一种高通量测试方法。

关键词: 包装纸;邻苯二甲酸酯;多氯联苯;气相色谱-串联质谱

中图分类号:TS206.4;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2020)17-0152-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.021

Determination of 24 Harmful Substances in Food Packaging Paper by GC-MS/MS

ZHANG Xia¹, CUI Zhuo¹, XIE Li-hua¹, WANG Wen-ting¹, ZANG Zhi-peng¹,
WANG Hong-bo², ZHAI Yu-jun¹

(1.Technology Center, GANSU Tobacco Industrial Co., Ltd., Lanzhou 730050, China;

2.Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to establish a method for the simultaneous determination of 24 harmful substances (17 PAEs and 7 PCBs) and 7 polychlorobiphenyl (PCBs) in food packaging paper by GC-MS/MS. After sample treatment, 30 mL isopropanol and internal standard solution were added accurately and gas chromatography tandem mass spectrometry was used for detection after ultrasonic extraction for 40 min. Then, the internal standard method was adopted for quantification. In the range of 0.02-1.0 mg/L, the linearity of fitting curves of the 24 compounds was good and the correlation coefficient was in the range of 0.9945-1.0000. The limit of detection and the limit of quantitation were 0.0005-0.0028 and 0.0016-0.0089 μg/mL, respectively. The highest content in 6 kinds of food packaging paper was 26.53 mg/kg. The recovery experiments were carried out to 24 compounds at low, medium and high levels and the average recovery rate was from 85.6% to 109.7%. The relative standard deviations within and between days were less than 6% ($n=5$) and 9% ($n=3$), respectively and the recovery rate, repeatability and accuracy were good. This method is simple, rapid, accurate and reliable. It is high-throughput and suitable for the simultaneous determination of 24 kinds of harmful substances in food packaging paper.

收稿日期: 2019-12-31

作者简介: 张霞(1982—),女,硕士,工程师,主要研究方向为烟草原料和烟用辅料的检测。

通信作者: 王洪波(1975—),男,研究员,主要研究方向为烟草化学。

KEY WORDS: packaging paper; phthalates (PAEs); polychlorobiphenyl (PCBs); GC-MS/MS

食品包装纸因具有原料来源广、易降解、可回收再生以及安全卫生等优势,成为值得大力推广的环保型食品包装材料,被广泛应用于食品领域。由于在食品包装纸的原材料中及生产、加工过程中,可能会存在或添加某些化学物质,如杀菌剂、防油剂、增塑剂、固化剂、荧光增白剂、消泡剂、抗氧化剂,以及再生纤维带来的油墨成分等^[1],这些化学残留物都可能存在于食品包装纸中。邻苯二甲酸酯(Phthalates, PAEs)和多氯联苯(Polychlorobiphenyls, PCBs)均为典型的持久性有机污染物,被广泛应用于化工和印刷领域。2 类物质均难溶于水,脂溶性高且难降解,进入环境后易在生物体内累积,从而导致生物体病变,对环境和人类的健康是巨大的威胁。在国际上,此类物质受到普遍重视,美国 FDA、欧盟委员会及欧盟成员国陆续颁布了相应的禁限用法律法规^[2], GB 9685—2016^[3]中规定邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)等 9 种 PAEs 可以在塑料材料、涂料和涂层、橡胶和粘合剂、纸中限量使用,PCBs 未列入允许使用范围。GB 31604.30—2016^[4]和 GB 31604.39—2016^[5]规定了食品接触材料及制品中 PAEs 和 PCBs 的检测方法。由于食品包装纸中可能存在 PAEs^[6]和 PCBs^[7],因此,研究这 2 类物质在食品包装纸样品中的残留量是非常必要的。

邻苯二甲酸酯和多氯联苯检测方法中的样品前处理有多种方式,主要包括索氏提取法^[8-9]、加速溶剂萃取法^[7,10]、固相萃取法^[11-12]、振荡法^[4,13]和超声提取法^[5,14-18];可使用的有机溶剂也有很多,包括正己烷、异丙醇、二氯甲烷、丙酮、无水乙醇、乙酸乙酯等;检测手段多数都采用了 GC-ECD、ATR-FTIR^[19]和 GC-MS 技术。当前相关检测方法仅局限于一种或几种同一类型化合物,检测效率低。目前,关于同时测定食品包装纸中 24 种化合物的高通量检测方法,国内外鲜有报道。按照国标测定方法,食品包装纸中 PAEs 和 PCBs 需分开检测,不仅经济成本高,而且费时,此研究旨在建立一种能同时测定 17 种邻苯二甲酸酯类和 7 种多氯联苯类的方法,采用气相色谱-串联质谱提高方法的灵敏度和结果准确度,从而实现食品包装纸中 24 种化合物的快速准确测定。

1 实验

1.1 材料、试剂和仪器

主要材料:兰州市售食品包装纸样品 6 种,实验前所有样品均密封冷冻储存。

主要试剂:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯

(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)和邻苯二甲酸二壬酯(DNP)等 17 种邻苯二甲酸酯,2,2',5-三氯联苯(PCB-18)、2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)、2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153)和 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180)等 7 种多氯联苯,苯甲酸苄酯(内标 IS),均购自美国 AccuStandard,纯度达到标准品级别;异丙醇、正己烷,色谱纯,百灵威 J&K;丙酮、二氯甲烷、乙醇、乙酸乙酯,色谱纯,美国 J&T Baker 公司。

主要仪器:三重四极杆气相色谱(TRACE1310)-质谱(TSQ 8000 Evo)联用仪(美国 Thermo 公司),分析天平(感量为 0.1 mg,德国 Sartorius 公司),电动移液枪(德国 Eppendorf 公司),数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 系列标准工作溶液

根据样品实际含量配制合适浓度的系列标准工作溶液。用异丙醇配制质量浓度为 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 17 种邻苯二甲酸酯类和 7 种多氯联苯的混合标准工作溶液,内标 IS 质量浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2.2 样品前处理

将裁剪下来的试样剪成约 0.5 cm×0.5 cm 的碎片,混合均匀,置于干净的密封袋中待用,每个试样不少于 5 g。称取 1.0 g 样品(精确到 0.1 mg)于 50 mL 的锥形瓶中,准确加入 30 mL 的异丙醇和 150 μL 内标,超声萃取 40 min,取上层清液,进行 GC-MS/MS 分析。

气相色谱串联质谱条件:毛细管色谱柱为 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样量为 1 μL ,不分流进样;载气为氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),恒流流速为 1.0 mL/min;升温程序为在初始温度(80 $^{\circ}\text{C}$)下保持 1.0 min,然后以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5.0 min;进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;电离方式为电子轰击源(EI);电离能量为 70 eV;溶剂延迟时间为 10 min;

扫描方式为选择反应监测 (SRM)。

24 种目标物及内标物标准溶液的全扫描总离子

流见图 1, PAEs 和 PCBs 及内标物的母离子、子离子和碰撞能量见表 1。

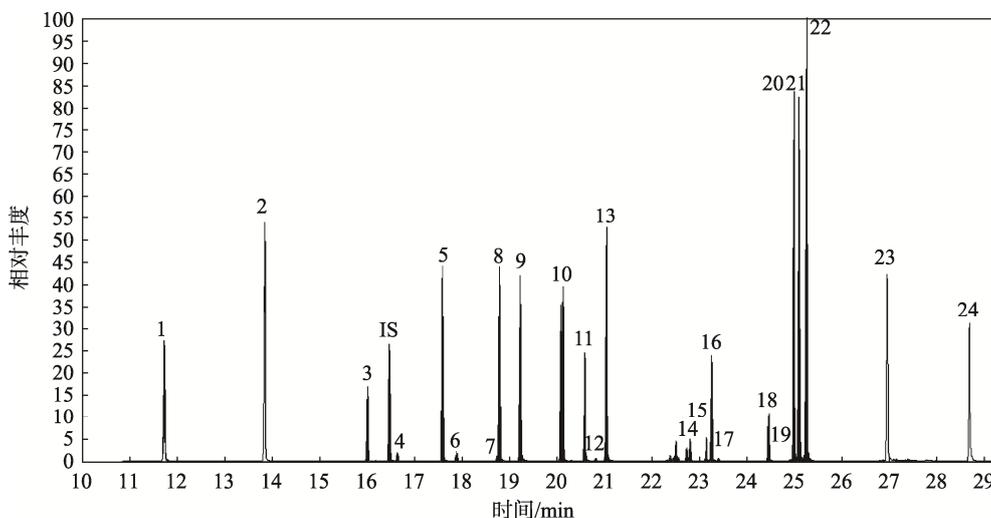


图 1 PAEs 和 PCBs 的总离子流
Fig.1 Total ion chromatogram of PAEs and PCBs

表 1 PAEs 和 PCBs 及内标物的 GC-MS/MS 参数
Tab.1 GC-MS/MS parameters of PAEs, PCBs and internal standards

| 编号 | 英文缩写名称 | 保留时间/ min | 母离子-1(<i>m/z</i>) | 子离子-1(<i>m/z</i>) | 碰撞能 量/eV | 母离子-2(<i>m/z</i>) | 子离子-2(<i>m/z</i>) | 碰撞能 量/eV |
|----|---------|--------------|---------------------|---------------------|-------------|---------------------|---------------------|-------------|
| 1 | DMP | 11.736 | 163 | 77 | 34 | 163 | 135 | 20 |
| 2 | DEP | 13.849 | 149 | 65 | 32 | 149 | 93 | 20 |
| 3 | DAP | 16.042 | 149 | 93 | 22 | 189.1 | 41.1 | 8 |
| 4 | IS | 16.478 | 91.1 | 65.1 | 38 | 105 | 77 | 20 |
| 5 | PCB-18 | 16.649 | 186 | 151 | 38 | 256 | 221 | 36 |
| 6 | DIBP | 17.588 | 149 | 93.1 | 38 | 149 | 121 | 28 |
| 7 | PCB-28 | 17.887 | 186 | 151 | 26 | 256 | 186 | 38 |
| 8 | PCB-52 | 18.735 | 220 | 184.9 | 36 | 291.9 | 257 | 36 |
| 9 | DBP | 18.792 | 149 | 93 | 34 | 149 | 120.9 | 22 |
| 10 | DMEP | 19.228 | 149 | 93.1 | 24 | 149 | 65 | 24 |
| 11 | BMPP | 20.127 | 149 | 93.1 | 38 | 149 | 121 | 20 |
| 12 | DEEP | 20.586 | 149.1 | 93 | 38 | 149.1 | 65 | 26 |
| 13 | PCB-101 | 20.818 | 254 | 218.9 | 36 | 325.9 | 290.9 | 26 |
| 14 | DPP | 21.046 | 149 | 65 | 34 | 149 | 93.1 | 26 |
| 15 | PCB-138 | 22.779 | 289.9 | 255 | 34 | 359.8 | 324.9 | 28 |
| 16 | DHXP | 23.158 | 149 | 93.1 | 24 | 149 | 121 | 20 |
| 17 | BBP | 23.259 | 149 | 65.1 | 38 | 149 | 93 | 24 |
| 18 | PCB-153 | 23.39 | 359.9 | 324.9 | 36 | 290 | 218 | 25 |
| 19 | DBEP | 24.46 | 149 | 93.1 | 24 | 149 | 121 | 14 |
| 20 | PCB-180 | 24.916 | 323.9 | 288.9 | 36 | 393.8 | 358.2 | 38 |
| 21 | DCHP | 24.993 | 149 | 93 | 20 | 167 | 149 | 14 |
| 22 | DEHP | 25.10 | 149 | 93 | 38 | 167 | 149 | 20 |
| 23 | DPhP | 25.258 | 225 | 77 | 38 | 77.1 | 51 | 16 |
| 24 | DNOP | 26.961 | 149 | 65 | 38 | 149 | 93 | 26 |
| 25 | DNP | 28.702 | 149 | 65 | 38 | 149 | 93 | 26 |

2 结果与讨论

2.1 萃取剂选择

PAEs 和 PCBs 都极难溶于水，易溶于大多有机溶剂，因此实验考察了丙酮、二氯甲烷、异丙醇、无水乙醇、乙酸乙酯、正己烷等溶剂的萃取效率，结果见图 2。从图 2 可以看出，异丙醇的萃取效果最佳，因此选择异丙醇作为目标物的萃取溶剂。样品 1、样品 2、样品 3 为实验室保存样品。

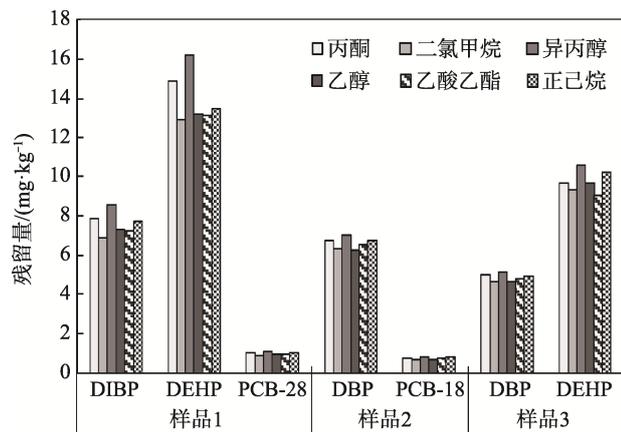
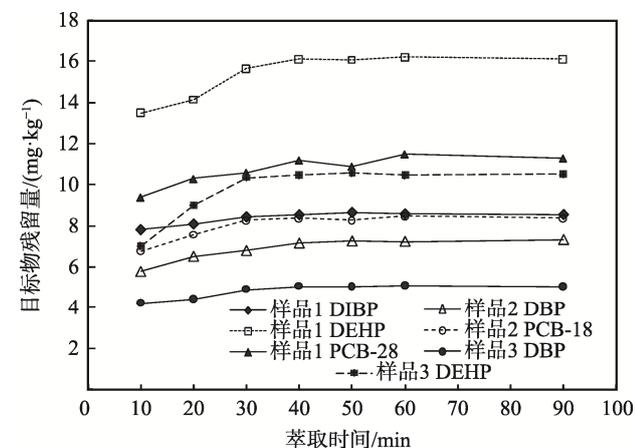


图 2 萃取剂选择

Fig.2 Selection of extraction solvent

2.2 萃取时间选择

考察了不同萃取时间对目标物萃取效率的影响，结果见图 3。从图 3 可以看出，在 10~40 min 内，随着萃取时间的增加，目标物萃取效率逐渐增加；40 min 以后萃取效率基本保持不变，因此选择萃取时间为 40 min。



注：样品 1 的 PCB-28 结果放大 10 倍，样品 2 的 PCB-18 结果放大 10 倍

图 3 萃取时间选择

Fig.3 Selection of extraction time

2.3 萃取剂用量选择

考察了萃取溶剂用量对萃取效果的影响，结果见表 2。从表 2 可以看出，萃取溶剂用量对萃取效果基本没有影响，为提高灵敏度，选择萃取溶剂用量为 30 mL。

表 2 不同萃取剂体积下的测定结果
Tab.2 Determination results of different extraction solvent volumes

| 样品 | 目标物 | 残留量/(mg·kg ⁻¹) | | | |
|------|--------|----------------------------|-------|-------|-------|
| | | 30 mL | 40 mL | 50 mL | 60 mL |
| 样品 1 | DIBP | 8.54 | 8.57 | 8.65 | 8.40 |
| | DEHP | 16.12 | 16.05 | 16.43 | 16.28 |
| | PCB-28 | 1.16 | 1.07 | 1.12 | 1.14 |
| 样品 2 | DBP | 7.04 | 7.15 | 7.15 | 7.08 |
| | PCB-18 | 0.77 | 0.81 | 0.84 | 0.82 |
| 样品 3 | DBP | 5.14 | 5.11 | 5.17 | 5.19 |
| | DEHP | 10.55 | 10.43 | 10.47 | 10.52 |

2.4 纸张预处理

样品预处理成 20 mm×20 mm，10 mm×10 mm，5 mm×5 mm 的碎片对检测结果的影响结果见图 4。从图 4 可以看出，随着纸张碎片的减小，萃取效果呈增加趋势，因此选择将样品预处理为 5 mm×5 mm 的碎片。

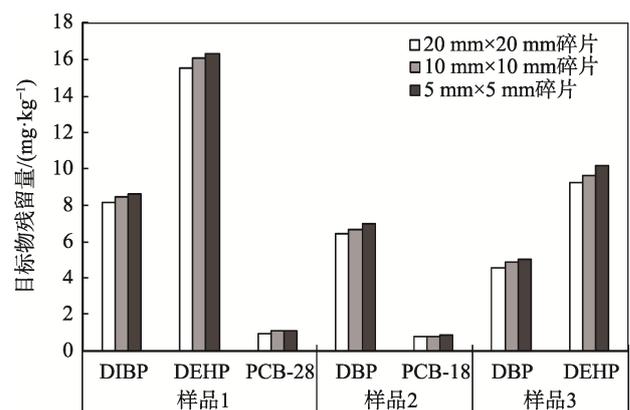


图 4 纸张预处理

Fig.4 Paper pretreatment

2.5 方法线性和定量限测定

在优化好的色谱条件下分析 24 种化合物，以各 PAEs 和 PCBs 的定量离子峰面积与内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标，浓度为横坐标，作标准工作曲线。PAEs 和 PCBs 化合物的回归方程、检出限和定量限见表 3，可知，各 PAEs 和 PCBs 具有良好的

线性关系, R^2 值为 0.9945~1。取最低浓度的标准溶液, 重复测定 10 次, 分别以 3 倍和 10 倍的标准偏差计算方法检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ), 结果见表 3, 结果表明该方法具有良好的线性关系, 定量限在 0.0016~0.0089 mg/L 之间。

2.6 精密度与加标回收率测定

对空白样品进行 3 水平添加, 质量浓度分别为低 (0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、中 (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、高 (0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 每个样品每天测定 5 次, 连续测量 3 d, 加标回收率与精密度的结果见表 4。从表 4 可以看出, 各水平的

加标回收率在 85.6%~109.7% 之间, 精密度在 1.9%~8.9% 之间, 表明方法的回收率、重复性及精密度较好。

2.7 实际样品测定

采用建立的方法分别对不同品牌食品包装纸中的 PAEs 和 PCBs 含量进行抽查检测, 共抽查了 6 种不同产品, 6 种食品包装纸中 PAEs 和 PCBs 的含量见表 5。结果显示, 24 种目标物中, 只检出了 DIBP, DBP, DEHP, 其他 21 种均未检出, 表明目标物检测结果低于定量限。

表 3 PAEs 和 PCBs 化合物的回归方程、检出限和定量限
Tab.3 Regression equations, LODs and LOQs of PAEs and PCBs

| 序号 | 目标物 | 线性方程 | 相关系数 (R^2) | 检出限/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 定量限/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|----|---------|------------------------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | DMP | $y=0.5968x-0.001\ 037$ | 0.9996 | 0.0012 | 0.0038 |
| 2 | DEP | $y=0.6893x-0.000\ 995\ 6$ | 0.9997 | 0.0013 | 0.0042 |
| 3 | DAP | $y=0.5214x-0.000\ 872\ 1$ | 0.9996 | 0.0017 | 0.0057 |
| 4 | PCB-8 | $y=0.2301x-0.000\ 151\ 4$ | 0.9999 | 0.0005 | 0.0016 |
| 5 | DIBP | $y=0.0936x-0.000\ 575\ 4$ | 0.9992 | 0.0014 | 0.0046 |
| 6 | PCB-28 | $y=0.1322x-0.000\ 201\ 9$ | 0.9999 | 0.0005 | 0.0017 |
| 7 | PCB-52 | $y=0.082\ 31x-0.000\ 297\ 9$ | 0.9998 | 0.0005 | 0.0016 |
| 8 | DBP | $y=0.3521x-0.001\ 156$ | 0.9986 | 0.0015 | 0.0049 |
| 9 | DMEP | $y=0.089\ 89x-0.001\ 234$ | 0.9991 | 0.0019 | 0.0064 |
| 10 | BMPP | $y=0.1593x-0.001\ 366$ | 0.9982 | 0.0018 | 0.0062 |
| 11 | DEEP | $y=0.090\ 42x-0.001\ 988$ | 0.9994 | 0.0023 | 0.0076 |
| 12 | PCB-101 | $y=0.085\ 49x-0.000\ 987\ 1$ | 0.9999 | 0.0008 | 0.0026 |
| 13 | DPP | $y=0.4529x-0.001\ 068$ | 0.9979 | 0.0012 | 0.0039 |
| 14 | PCB-138 | $y=0.1923x-0.000\ 498$ | 1.0000 | 0.0008 | 0.0025 |
| 15 | DHXP | $y=0.067\ 45x-0.000\ 976$ | 0.9951 | 0.0010 | 0.0032 |
| 16 | BBP | $y=0.1453x-0.001\ 878$ | 0.9991 | 0.0021 | 0.0072 |
| 17 | PCB-153 | $y=0.097\ 54x-0.000\ 764\ 5$ | 0.9999 | 0.0007 | 0.0024 |
| 18 | DBEP | $y=0.1343x-0.005\ 012$ | 0.9945 | 0.0025 | 0.0084 |
| 19 | PCB-180 | $y=0.050\ 98x-0.001\ 09$ | 0.9995 | 0.0008 | 0.0025 |
| 20 | DCHP | $y=0.2761x-0.007\ 121$ | 0.997 | 0.0011 | 0.0037 |
| 21 | DEHP | $y=0.2319x-0.008\ 945$ | 0.9999 | 0.0028 | 0.0089 |
| 22 | DPhP | $y=0.4088x-0.005\ 733$ | 0.9969 | 0.0017 | 0.0058 |
| 23 | DNOP | $y=0.5123x-0.003\ 428$ | 0.9965 | 0.0023 | 0.0076 |
| 24 | DNP | $y=0.1389x-0.006\ 241$ | 0.9958 | 0.0026 | 0.0086 |

表 4 PAEs 和 PCBs 化合物在不同浓度下的回收率和精密度
Tab.4 Recovery rate and precisions of PAEs and PCBs at different concentrations

| 序号 | 目标物 | 日内 | | | | | | 日间 | | | | | |
|----|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 低 | | 中 | | 高 | | 低 | | 中 | | 高 | |
| | | 回收率/ % | 精密度/ % |
| 1 | DMP | 104.2 | 5.1 | 98.5 | 4.7 | 95.8 | 4.3 | 98.5 | 7.5 | 95.7 | 4.6 | 92.8 | 3.9 |
| 2 | DEP | 103.0 | 3.5 | 99.8 | 3.1 | 96.8 | 2.7 | 97.9 | 6.5 | 93.2 | 5.3 | 96.4 | 4.5 |
| 3 | DAP | 105.3 | 4.9 | 97.5 | 3.9 | 103.9 | 3.3 | 101.2 | 4.9 | 92.2 | 6.4 | 95.4 | 6.8 |
| 4 | PCB-18 | 98.5 | 3.5 | 96.6 | 4.6 | 103.2 | 5.3 | 91.2 | 5.8 | 95.7 | 5.8 | 93.8 | 5.9 |
| 5 | DIBP | 103.6 | 4.8 | 104.2 | 5.6 | 98.8 | 4.6 | 95.6 | 7.1 | 94.5 | 5.6 | 90.5 | 7.6 |
| 6 | PCB-28 | 95.7 | 4.9 | 92.1 | 6.0 | 91.8 | 5.1 | 92.5 | 6.3 | 90.6 | 5.5 | 90.4 | 5.9 |
| 7 | PCB-52 | 94.6 | 2.0 | 93.5 | 2.9 | 90.7 | 3.6 | 91.7 | 5.8 | 92.7 | 4.9 | 95.8 | 5.3 |
| 8 | DBP | 105.8 | 5.4 | 108.4 | 1.9 | 102.6 | 3.2 | 98.2 | 4.6 | 95.7 | 4.1 | 90.9 | 5.4 |
| 9 | DMEP | 101.1 | 5.8 | 95.7 | 3.2 | 97.8 | 4.2 | 90.1 | 3.9 | 88.4 | 4.2 | 91.6 | 6.7 |
| 10 | BMPP | 92.6 | 4.7 | 90.5 | 3.8 | 93.1 | 5.3 | 90.6 | 8.7 | 85.8 | 4.5 | 91.5 | 7.2 |
| 11 | DEEP | 98.7 | 5.4 | 94.1 | 4.5 | 93.7 | 5.1 | 94.1 | 7.2 | 92.8 | 8.9 | 93.2 | 6.5 |
| 12 | PCB-101 | 93.3 | 2.5 | 90.4 | 5.0 | 91.5 | 4.7 | 93.8 | 4.0 | 91.4 | 5.7 | 93.0 | 5.1 |
| 13 | DPP | 109.7 | 4.8 | 102.9 | 3.6 | 96.7 | 4.2 | 95.6 | 8.1 | 96.8 | 4.6 | 93.6 | 7.9 |
| 14 | PCB-138 | 91.7 | 3.6 | 92.8 | 2.1 | 90.2 | 2.6 | 91.8 | 6.2 | 93.9 | 5.5 | 88.5 | 5.1 |
| 15 | DHXP | 105.7 | 3.4 | 107.3 | 4.3 | 103.6 | 3.1 | 95.6 | 5.3 | 93.7 | 3.2 | 93.9 | 6.2 |
| 16 | BBP | 95.3 | 4.2 | 99.8 | 1.2 | 96.1 | 3.8 | 94.5 | 7.0 | 93.7 | 3.8 | 92.2 | 5.0 |
| 17 | PCB-153 | 86.7 | 4.1 | 88.8 | 2.6 | 87.5 | 3.0 | 85.6 | 4.9 | 87.5 | 5.1 | 88.8 | 5.3 |
| 18 | DBEP | 104.1 | 4.9 | 102.5 | 4.2 | 98.2 | 2.6 | 97.4 | 6.0 | 95.6 | 3.1 | 93.8 | 2.9 |
| 19 | PCB-180 | 108.6 | 2.6 | 105.4 | 3.1 | 104.8 | 2.3 | 105.7 | 4.8 | 108.1 | 4.2 | 100.8 | 4.6 |
| 20 | DCHP | 97.4 | 2.6 | 95.4 | 4.1 | 92.6 | 3.8 | 90.6 | 8.7 | 92.1 | 6.5 | 94.5 | 4.2 |
| 21 | DEHP | 94.8 | 3.5 | 96.8 | 4.6 | 95.8 | 4.1 | 95.4 | 5.3 | 92.5 | 3.2 | 91.7 | 7.3 |
| 22 | DPhP | 102.6 | 5.8 | 99.2 | 3.2 | 97.6 | 4.6 | 96.4 | 7.8 | 95.2 | 4.3 | 93.4 | 5.8 |
| 23 | DNOP | 98.1 | 5.2 | 94.4 | 3.0 | 96.4 | 2.2 | 93.7 | 6.9 | 92.2 | 5.1 | 90.7 | 6.3 |
| 24 | DNP | 96.0 | 4.1 | 97.4 | 4.7 | 94.6 | 3.1 | 94.6 | 4.9 | 93.2 | 7.2 | 91.6 | 5.1 |

表 5 不同包装纸中的 PAEs 和 PCBs 含量
Tab.5 Contents of PAEs and PCBs in different samples

| 样品编号 | DIBP/(mg·kg ⁻¹) | DBP/(mg·kg ⁻¹) | DEHP/(mg·kg ⁻¹) |
|----------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1 [#] | — | 4.81 | 2.68 |
| 2 [#] | — | — | 6.47 |
| 3 [#] | — | — | 12.96 |
| 4 [#] | 2.42 | 5.76 | 18.35 |
| 5 [#] | — | 7.06 | 3.02 |
| 6 [#] | — | — | — |

注：“—”表示未检出，目标物的定量限 DIBP 为 0.138 mg/kg，DBP 为 0.147 mg/kg，DEHP 为 0.267 mg/kg

3 结语

采用超声萃取技术提取食品包装纸中的 PAEs 和 PCBs, 通过对样品前处理方法进行优化, 确定了样品的制备方法: 碎片尺寸为 5 mm×5 mm, 萃取溶剂为异丙醇, 萃取剂用量为 30 mL, 萃取时间为 40 min, 建立了一种同时测定食品包装纸中 PAEs 和 PCBs 的气相色谱-串联质谱方法。该方法大幅度提高了食品包装纸中 PAEs 和 PCBs 的检测效率, 方法的回收率在 85.6%~109.7%之间, 相对标准偏差小于 10%, 适用于食品包装纸样品中 PAEs 和 PCBs 残留量的测定。采用建立的方法分别对不同品牌食品包装纸中的 PAEs 和 PCBs 含量进行了抽查检测, 在 24 种目标物中, 只有 DIBP, DBP, DEHP 检出, 其他 21 种均未检出, 可能是在纸张生产过程中, 油墨和胶粘剂导致目标物残留在包装纸中。在所有样品中, 最高残留量为 26.53 mg/kg, 说明 PAEs 和 PCBs 在食品包装行业的使用比较规范。

参考文献:

- [1] 许洁玲, 王勃, 许思昭, 等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25(9): 1083—1087.
XU Jie-ling, WANG Bo, XU Si-zhao, et al. Analysis of the Harmful Substances in Paper-made Food Packaging Materials[J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(9): 1083—1087.
- [2] 黄崇杏, 王志伟, 王双飞, 等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 204—207.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Present Situation of the Safety Regulations of Food Contact Paper Based Packaging Materials at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 204—207.
- [3] GB 9685—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685—2016, National Food Safety Standard Standard for Uses of Additives in Food Contact Materials and Their Products[S].
- [4] GB 31604.30—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定[S].
GB 31604.30—2016, National Food Safety Standard-food Contact Materials and Articles-determination of the Content and Migration of Phthalate Esters[S].
- [5] GB 31604.39—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 食品接触用纸中多氯联苯的测定[S].
GB 31604.39—2016, National Food Safety Standard-food Contact Materials and Articles-determination of Polychlorinated Biphenyls in Food Contact Paper[S].
- [6] 白艳红, 张丽尧, 张相生, 等. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯类对食品安全危害的暴露评估[J]. 食品工业, 2012, 33(5): 86—89.
BAI Yan-hong, ZHANG Li-yao, ZHANG Xiang-sheng, et al. Exposure Assessment of Food Safety Hazard of Phthalate Esters of Food Packaging Materials[J]. The Food Industry, 2012, 33(5): 86—89.
- [7] 刘祥, 崔进, 佟丽丽, 等. 食品印刷包装材料中多氯联苯的气相色谱-串联质谱法测定及其基质效应探讨[J]. 分析试验室, 2014, 33(1): 30—34.
LIU Xiang, CUI Jin, TONG Li-li, et al. Determination of Polychlorinated Biphenyls in Food Packaging Materials by Gas Chromatograph-tandem Mass Spectrometric and Discussion of Matrix Effects[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(1): 30—34.
- [8] EN 14372—2004, 儿童使用和护理用品-餐具和喂食器具-安全要求和试验[S].
EN 14372—2004, Child Use and Care Articles-cutlery and Feeding Utensils-safety Requirements and Tests[S].
- [9] BS EN 15777—2009, 纺织品 邻苯二甲酸酯的试验方法[S].
BS EN 15777—2009, Textiles-Test Method for Phthalates[S].
- [10] 郑翊, 于文佳, 卫碧文, 等. 加速溶剂萃取-液相色谱-串联质谱法测定玩具中 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂[J]. 分析试验室, 2013, 32(4): 101—104.
ZHENG Yi, YU Wen-jia, WEI Bi-wen, et al. Determination of Six Phthalate Plasticizers in Toys by Accelerated Solvent Extraction-high Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(4): 101—104.
- [11] HJ 715—2014, 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法[S].
HJ 715—2014, Water Quality-determination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs)-Gas Chromatography Mass Spectrometry[S].
- [12] HJ 890—2017, 土壤和沉积物多氯联苯混合物的测定气相色谱法[S].
HJ 890—2017, Soil and Sediment-determination of Polychlorinated Biphenyl Mixtures-gas Chromatography[S].
- [13] GB/T 21911—2008, 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB/T 21911—2008, Determination of Phthalate Esters in Foods[S].

- [14] 唐纲岭, 边照阳, 杨飞, 等. 烟用接装纸、内衬纸和卷烟条与盒包装纸中 18 种邻苯二甲酸酯的测定[J]. 烟草科技, 2012(9): 36—40.
TANG Gang-ling, BIAN Zhao-yang, YANG Fei, et al. Determination of 18 Phthalates in Tipping Paper, Inner Liner, Packet and Carton Blanks for Cigarette with Gas Chromatography/Mass Spectroscopy[J]. Tobacco Science & Technology, 2012(9): 36—40.
- [15] YC/T 333—2010, 烟用水基胶邻苯二甲酸酯的测定气相色谱-质谱连用法[S].
YC/T 333—2010, Determination of Phthalates in Water-borne Adhesives for Cigarette-gas Chromatography-mass Spectrometry Method[S].
- [16] GB/T 20387—2006, 纺织品多氯联苯的测定[S].
GB/T 20387—2006, Textiles. Determination of the Content of Polychlorinated Biphenyls (PCBs)[S].
- [17] 李鹏, 沈轶, 刘俊辉, 等. 气相色谱-质谱法测定烟草中多氯联苯[J]. 烟草科技, 2017, 50(9): 49—54.
LI Peng, SHEN Yi, LIU Jun-hui, et al. Determination of PCBs in Tobacco by GC/MS[J]. Tobacco Science & Technology, 2017, 50(9): 49—54.
- [18] 刘俊, 朱然, 田延河, 等. 气相色谱-质谱法对食品包装材料中邻苯二甲酸酯与己二酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(9): 943—947.
LIU Jun, ZHU Ran, TIAN Yan-he, et al. Determination of Residual Fourteen Kinds of Phthalates and Five Kinds of Adipates in Food Packaging Materials by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(9): 943—947.
- [19] 梁煦, 张娟, 武茂聪. ATR-FTIR 法测定 PVC 食品包装材料中邻苯二甲酸酯[J]. 包装工程, 2018, 39(7): 112—116.
LIANG Xu, ZHANG Juan, WU Mao-cong. Determination of Phthalates in PVC Food Packaging Materials by ATR-FTIR Method[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(7): 112—116.